

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

21.06.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 2月16日

REC'D 11 AUG 2000

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-105593

WIPO PCT

出 願 人
Applicant (s):

株式会社ピーアイ技術研究所

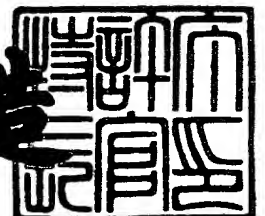
E3U

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3058550

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00H12-01

【提出日】 平成12年 2月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 1/02
G03F 1/00
H01L 21/30

【発明の名称】 電子線による脂肪族ポリイミド組成物のパターン形成法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区並木 3 丁目 9 番 6 号

【氏名】 板谷 博

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園 1 - 1 - 4 通商産業省工業技術院
電子技術総合研究所内

【氏名】 スチエータ ゴルバドカー

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園 1 - 1 - 4 通商産業省工業技術院
電子技術総合研究所内

【氏名】 板谷 太郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園 1 - 1 - 4 通商産業省工業技術院
電子技術総合研究所内

【氏名】 古室 昌徳

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市梅園 1 - 1 - 4 通商産業省工業技術院
電子技術総合研究所内

【氏名】 坂本 統徳

【特許出願人】

【識別番号】 397025417

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦一丁目1番 横浜金沢ハイテクセンタービル5F

【氏名又は名称】 株式会社ピーアイ技術研究所

【代表者】 松本 俊一

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 申告書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子線による脂肪族ポリイミド組成物のパターン形成法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に脂肪族ポリイミド膜を塗布した後、必要とするパターンの電子線露光を行い、ついでアルカリ性溶液で現像して、非照射部分を溶出するネガ型パターンの形成法。

【請求項 2】 脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物と脂肪族ジアミンの重縮合した溶剤可溶のポリイミドであって、電子線照射によってネガ型画像を示す溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項 3】 請求項 1 の脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物が、飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、ビスクロ（2、2、2）-オクト-7-エン-2、3、5、6-テトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、5-（2、5-ジオキソ-テトラフルフリル）-3-メチル-4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸無水物である溶剤可溶の共重合ポリイミド組成物。

【請求項 4】 脂肪族ジアミンが、1、3-ビス（3-アミノメチル）シクロヘキサン、4、4'-ジアミノ-ジシクロヘキシル-メタン、ビス（2-アミノエトキシ）エタン、N、N'-ビス（3-アミノプロピル）メチルアミン、エチレンジアミン、2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド、1、4-ビス（3-アミノプロピル）ピペラジン、3、4-ビス（3-アミノプロピル）2、4、8、10-テトラオキサ〔5，5〕ウンデカン、ジアミノシロキサン、トランス-1、4-ジアミノシクロヘキサン、1、3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、3（4）、8（9）-ビス（アミノエチル）トリシクロ〔5，2，1，0〕デカンの中から選ばれた2種以上のジアミンを含有する請求項 1 の溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項 5】 請求項 2 のテトラカルボン酸ジ無水物が、特に飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、即ち、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、シクロヘキサンテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、シクロブタンテトラカルボン酸ジ無水物を含む溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項 6】 請求項 3 の 2 種以上の脂肪族ジアミンが、特に脂肪族ジスルフィ

ド、及び／又は、ジアミノシロキサンを含有する溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項7】酸触媒の存在下に、溶液中でテトラカルボン酸ジ無水物とジアミンとを重縮合して得られるブロック共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項8】請求項6の酸触媒が、バレロラクトンとピリジン又はメチルモルホリンよりなる複合触媒であり、溶液中でテトラカルボン酸ジ無水物とジアミンとを重縮合し、ついでテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、ジアミンを添加して重縮合して、最終的にはテトラカルボン酸ジ無水物とジアミンのモル比が1：(0.95-1.05)として得られるブロック共重合脂肪族ポリイミド組成物。

【請求項9】請求項1の共重合脂肪族ポリイミドのポリスチレン換算重量平均分子量が、5000乃至10万、好ましくは5000乃至5万である脂肪族共重合ポリイミド組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体、ハードディスクドライブ等の薄膜磁気ヘッド及び液晶ディスプレイ等の微細加工用に用いられるレジスト材料として優れた特性を示すポリイミド組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

LSI等の半導体集積回路、及びハードディスクドライブ等の薄膜磁気ヘッド及び液晶ディスプレイを始めとする各種の電子部品は、リソグラフィ技術を用いた超微細加工が施され、その加工工程には、レジストが広く利用されている。

【0003】

電子機器の高密度、高性能化と共に、多機能化、多様化も要求され、フォトレジストパターンはサブミクロンのオーダーまで微細化されている。

【0004】

そのために、照射光の光源は、水銀灯の g 線 (4 3 6 n m) から、i 線 (3 6 5 n m) へ、更には K r F エキシマレーザー (2 4 8 n m)、A r F エキシマレーザー (1 9 3 n m) の短波長側へとシフトしている。

超短波長の光透過性に優れ、高感度、高解像度を有し、かつ微細加工のためのエッチング耐性を有するフォトレジスト材料がいくつか提案されている。

【0 0 0 5】

従来のノボラック型からアクリル酸エステル、ポリビニルフェノールの脂環式化合物等と高い T g をもつ脂肪族化合物がこれまでに提案されている。しかし、ポジ型フォトレジストとしてアルカリ現像性、基板密着性、ドライエッチング耐性等の特性が要求され、標準品としての実用性のあるフォトレジストは未だ利用されていない。

【0 0 0 6】

ポリイミドは、耐熱性、機械的強度、電氣的絶縁特性に優れ、近年高度の信頼性が要求される半導体分野への応用が行われるようになった。ポリイミドの半導体への適用は、パッシベーション膜、バッファコート膜、アルファ線遮蔽膜、層間絶縁膜等が知られており、レジスト座色湯としてのポリイミドが要求されるようになった。

【0 0 0 7】

不安定なポリイミド中間体であるポリアミック酸を用い、そのエステル系の誘導体にしてポジ型感光性をもたせる試みもあるが、保存安定性が悪く、イミド化を行うための反応で 3 5 0 ℃ 以上の温度が必要となり、半導体積層用には歪みを生ずる等の課題が残されている (Y. Y a m a o k a e t a l. : J. P h o t o p o l y. S c i. T e c h. V o l. 9 2 9 3 (1 9 9 6))。

【0 0 0 8】

2 成分系ポリイミド重合触媒が見出され、逐次反応によって溶剤可溶のブロック共重合ポリイミドが多数合成された (板谷博 : 米国特許登録番号 / 5 5 0 2 1 4 3)。

【0 0 0 9】

この結果、ポリイミドの特性に加えて、密着性、感光性、低誘電性、寸法安定

性、保存安定性の改良されたポリイミドが見出され、特に非結晶性ポリイミドは、ポジ型感光性ポリイミドフォトレジストとして優れた特性を有している（板谷博：特願平10-108410）。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、全脂肪族ポリイミドであって、電子線照射によって非照射部分がアルカリ性現像溶液に対して溶解性に優れると共に、十分なドライエッチング耐性を備えたネガ型レジスト材料を提供することである。また、このレジスト材料を用いて、サブミクロンのパターン形成法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、全脂肪族ポリイミドであって、脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物と2種以上のジアミン成分を含有する多成分系のポリイミドであって、電子線で露光し、アルカリ処理してネガ型画像を形成する共重合脂肪族ポリイミド組成物を提供する。

【0012】

本発明のポリイミドは、脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物が、飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、ビスクロ（2、2、2）-オクト-7-エン-2、3、5、6-テトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、5-（2、5-ジオキソ-テトラフルフリル）-3-メチル-4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸無水物である溶剤可溶の共重合ポリイミド組成物である。

【0013】

特に好ましくは、上記のテトラカルボン酸ジ無水物が、特に飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、即ち、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、シクロヘキサンテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、シクロブタンテトラカルボン酸ジ無水物を含む溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物である。

【0014】

本発明の共重合ポリイミドに使用される脂肪族ジアミンとしては、1、3-ビ

ス（3-アミノメチル）シクロヘキサン、4、4'-ジアミノジシクロヘキシル-メタン、ビス（2-アミノエトキシ）エタン、N，N-ビス（3-アミノプロピル）メチルアミン、エチレンジアミン、2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド、1、4-ビス（3-アミノプロピル）ピペラジン、3、4-ビス（3-アミノプロピル）2、4、8、10-テトラオキサ〔5，5〕ウンデカン、ジアミノシロキサン、トランス-1、4-ジアミノシクロヘキサン、1、3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、3（4）、8（9）-ビス（アミノエチル）トリシクロ〔5、2、1、0〕デカンの中から選ばれた2種以上のジアミンを含有する溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物である。

【0015】

本発明の共重合ポリイミドに使用される脂肪族ジアミンとして、好ましくは、ジアミノシロキサン、例えば、1、3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（分子量：248.5）、両末端ジアミノシロキサン（アミン価：500-1000）を用いた脂肪族ポリイミドは、半導体基板に対して密着性が良い。

【0016】

また、特に脂肪族ジアミノジスルフィド、例えばジアミノジエチルジスルフィドを含む共重合脂肪族ポリイミドは、高感度、高解像性の画像を形成する。さらに、ジスルフィドは、電子線によって架橋反応を起こす。

【0017】

また、本発明の共重合ポリイミドに使用される脂肪族ジアミンとして、特に好ましくは、2種以上の脂肪族ジアミンが、特に脂肪族ジスルフィド、及び／又は、ジアミノシロキサンを含有する溶剤可溶の共重合脂肪族ポリイミド組成物であり、これらの脂肪族共重合ポリイミドは、高感度、高解像性の画像を形成する。

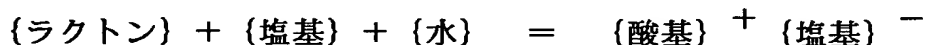
【0018】

本発明の脂肪族ポリイミドは、酸触媒の存在下に、脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物と脂肪族ジアミンのモル比が1：（0.95-1.05）での割合で混合され、有機溶媒中、酸触媒の存在下に140-200℃、好ましくは150-180℃に加熱して合成される。生成する水は、溶媒中に混合したトルエン、キシ

レン、デカリン等と共沸することによって反応系外に除かれる。

【0019】

本発明の脂肪族ポリイミドは、酸触媒として、ラクトンと塩基と水の次の平衡反応を利用した触媒系を用いることを特長とする。



この $\{\text{酸基}\}^+ \{\text{塩基}\}^-$ 系を触媒として、140-180度Cに加熱してポリイミド溶液を得る。生成する水は、トルエンと共沸させて反応系外へ除く。反応系のイミド化が終了した時点で、 $\{\text{酸基}\}^+ \{\text{塩基}\}^-$ はラクトンと塩基になり、触媒作用を失うと同時にトルエンと共に反応系外へ除かれる。この方法によるポリイミド溶液は、上記触媒物質が、反応後のポリイミド溶液に含まれないため高純度のポリイミド溶液として、そのまま工業的に使用可能となる。

【0020】

本発明の脂肪族ポリイミドの重合に使われる反応溶媒は、極性の有機溶媒が使用される。これらの有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素等があげられる。

【0021】

また、希釈剤として、アセトン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、及びブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ガンマブチロラクトン、及び3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ジオキサン、ジオキソラン等の環状エーテル化合物等を挙げることができる。

さらに、近年、低毒性溶媒への代替溶媒として着目されているメチルプロピオン酸メチル等のプロピオン酸誘導体、乳酸エチル等の乳酸エステル類、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶媒も使用することができる。

前述の溶媒は、単独で、または混合物の形で使用してもよい。また、これらの溶媒に、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコールを適量含有させてもよい。

【 0 0 2 2 】

本発明の脂肪族ポリイミドは、ポリスチレン換算の重量平均分子量が、5000乃至10万、好ましくは5000乃至5万であるポジ型感光性脂肪族共重合ポリイミド組成物である。

【 0 0 2 3 】

本発明の脂肪族共重合ポリイミド組成物に電子線露光した後、その非照射域をアルカリ性溶液現像液で除去するパターン形成方法である。

【 0 0 2 4 】

さらに、基板上に、1) 上記記載のポリイミド組成物を主成分とする感光層を形成する工程と、2) 電子線露光エネルギーを照射する工程と、3) 感光層に熱処理を施す工程と、4) 熱処理後の照射層を現像処理し、非照射領域を選択的に除去する工程よりなるネガ型パターン形成方法である。

【 0 0 2 5 】

本発明の脂肪族ポリイミドは、三成分系以上の共重合体にして改質が行われる。ポリイミドに対して、光透過性、高解像性、基板との密着性、アルカリ現像性、ドライエッチング耐性等をもたせるためポリイミド組成を改良することができる。三成分以上の共重合モノマーを混合重合したランダム共重合体では、特性の悪い組み合わせが優先してポリイミドの改質が困難である。一般に、ブロック共重合によってポリイミドの改質が行われる。

【 0 0 2 6 】

上記の酸触媒を用いて、脂肪族ジアミンとテトラカルボン酸ジ無水物のいずれかの成分を多量にして、ポリイミドオリゴマーとし、ついで脂肪族ジアミン又は／及びテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、ジアミンを添加して重縮合して、最終的にはテトラカルボン酸ジ無水物と脂肪族ジアミンのモル比が1: (0.95 - 1.05) として得られるブロック共重合脂肪族ポリイミド組成物にすることができる。

【 0 0 2 7 】

脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、ジアミノシロキサン、脂肪族ジスルフィド

を含有するポジ型感光性ブロック共重合ポリイミドは、特にサブミクロンの解像度を示す電子線照射用レジストとして使用される。

【0028】

脂肪族ブロック共重合ポリイミドを、高解像性、緻密な解像性をもたせるためには、上記の組成の外に、歪みのある基、例えばスピロ環基、を含有した非結晶性脂肪族ブロック共重合ポリイミドとし、光分解性を促進することができる。また、ポリイミド分子中に窒素、酸素等の極性元素をもった化合物を含有させることによって、アルカリ現像性を促進することができる。

【0029】

本発明の電子線照射による脂肪族ポリイミドのパターン形成方法について以下に記載する。

上記のような有機溶媒に溶解したレジストのワニス回転塗布法やディッピング法等で所定の基板の上に塗布した後、150℃以下、より好ましくは80-120℃で乾燥して、レジスト膜を形成する。なお、ここで用いる基板としては、例えばシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs, AlGaAs等のIII-V族化合物半導体ウェハ等を挙げることができる。また、クロム又は酸化クロム蒸着マスク、アルミ蒸着基板、IBPSGコート基板、PSGコート基板、SOGコート基板、カーボン膜スパッタ基板等を使用してもよい。

【0030】

ついで、所定のマスクパターンを介して、化学線を照射するか、またはレジスト膜表面に化学線を直接走査させて、フォトレジスト膜を露光する。ここでの化学線としては、例えば、X線、電子線、ガンマ線、中性子線、およびイオンビーム等が使用されるが、本発明のレジスト組成物の効果は、電子線で著しい。

【0031】

続いて、熱板上やオープン中での加熱あるいは赤外線照射等により、フォトレジスト膜に80-150℃、好ましくは80-120℃の熱処理（バーク）を適宜施す。ついで必要量の電子線を照射する。

【0032】

ついで、照射レジスト膜をアルカリ現像液を用いて浸漬法で現像処理すること

で、レジスト膜の非露光部を選択的に溶解除去し、所望のパターンを得る。ここで現像液として用いるアルカリ溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびメタケイ酸ナトリウム等の水溶液のような無機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチルヒドロキシアニモニウムヒドロキシド水溶液、エタノールアミン水溶液等の様な有機アルカリ水溶液、これらにアルコール類、界面活性剤等を添加した水溶液等を挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

本発明の脂肪族ポリイミド組成物は、アルカリ溶解性が極めて良好であるので、これを用いたレジストパターンにはクラックや表面あれが生じることはなく、パターンが倒壊することもない。しかも、高い再現性をもってパターンを形成することができる。これに加えて、得られるパターンは、極めて解像性が良好であり、例えば、このレジストパターンをエッチングマスクとしたドライエッチングで、露出した基板等にサブミクロン程度の超微細なパターンを忠実に転写することができる。なお、上記の工程以外の他の工程が付加されても何ら差し支えなく、例えば、レジスト膜の下地としての平坦化層形成工程、レジスト膜と下地との密着性向上のための前処理工程、レジスト膜の現像後に現像液を水などで除去するリンス工程、ドライエッチング前の紫外線の再照射工程等を適宜施すことが可能である。

【 0 0 3 4 】

また、本発明の脂肪族ポリイミドの重合体の主鎖に脂環式化合物を導入しているので極超短波光線に対する透明性とドライエッチング耐性とを同時に満足することができる。

【 0 0 3 5 】

脂肪族ブロック共重合ポリイミド化合物の更なる利点は、分子主鎖中にエーテル結合、アミン結合、ジスルフィド結合を導入することによって、電子線照射によって分子間の架橋反応が起こりレジスト部分のアルカリに対する溶解性を減少し、レジスト解像性が更に改善されることである。

【 0 0 3 6 】

従って、本発明に係わる感光性組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成し、電子線の照射（露光）、加熱（ベーキング）、およびアルカリ現像処理を施すことにより、良好なパターンプロファイルを有する微細なレジストパターンを形成でき、ひいてはこのレジストパターンをマスクとして基板等をドライエッチングすることにより、パターンのだれ等を生じることなく基板等に忠実に転写エッチング加工できる。

【0037】

また、上記脂肪族ポリイミド溶液の希釈剤としては、例えば、ジオキサン、ジオキソラン、ガンマーブチロラクトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、アニソール、酢酸エチル等があげられるが、特にこれらに限定されない。

【0038】

露光後、パターンはレジスト層の非照射域を、アルカリ水溶液性の現像液で照射層を処理することにより、非照射域の部分を取り除く事ができる。これら処理は、例えば、浸漬することにより基材の非露光部分を溶出させることによって可能となる。

これらの現像時間は、露光エネルギー、現像液の強さ、予備乾燥温度、及び現像剤の処理温度等に依存する。一般には、浸漬現像においては、2分間以下である。現像は、不活性溶剤、例えばイソプロパノール、又は脱イオン水中への浸漬又はそれらの噴霧によって停止される。

【0039】

本発明のネガ型脂肪族ポリイミドは、0.05-1ミクロンの層の厚さを有するポリイミド被膜、及び鋭い輪郭のつけられたレリーフ構造を作ることができる。

本発明の脂肪族ポリイミドは、完全な線状ポリイミドから出来ているため水や熱に対して変化せず、保存安定性が良い。従って、レジスト用フィルムとして使用可能である。また、パターンの現像後は、従来のポリアミック酸分子のようなポストバーク温度250-450度Cの加熱処理は必要でなく、120-200度Cの加熱乾燥によって、溶剤を飛散させるだけでよい。また、パターン形成後

のポリイミド膜は、強靱で高温耐熱性、機械的特性に優れている。

【0040】

電子線によるネガ型脂肪族ポリイミドも、分子量及び分子量分布によって解像度、及び照射感度が異なり、またポリイミドの耐熱性、耐薬品性、機械的強度が異なる。

【0041】

【実施例】

以下いくつかの実施例をあげて本発明を詳しく説明する。

なお、種々の酸ジ無水物、芳香族ジアミンの組み合わせによって、特性のある感光性脂肪族ポリイミドが得られるから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0042】

実施例 1

ステンレススチール製の碓型攪拌器を取り付けた 500 ml のセパラブル 3 つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付ける。

【0043】

ビスクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物（アルドリッチ社製品）26.27 g（0.125 モル）、1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（信越化学工業社製品、分子量 248.5）6.21 g（0.025 モル）、 δ -バレロラクトン 1.3 g（0.013 モル）、ピリジン 2.1 g（0.026 モル）、 γ -ブチロラクトン 150 g、トルエン 50 g を仕込む。

【0044】

室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 0.5 時間攪拌した後、3,4-ビス（3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン（東京化成株式会社製品）17.72 g（0.05 モル）、1,4-ビス（3-アミノプロピル）ピペラジン（東京化成株式会社製品）10.02（0.05 モル）、 γ -ブチロラクトン 100 g、トルエン 50 g を加えた。

1 時間室温で攪拌後、180℃に昇温し、180 rpm で 4 時間 5 分間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

【0045】

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソー製品）で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、最多分子量 M ：24700、数平均分子量（ M_n ）17900、重量平均分子量（ M_w ）37800、 Z 平均分子量（ M_z ）93400、 $M_w/M_n=2.11$ 、 $M_z/M_n=4.67$ であった。

この脂肪族共重合ポリイミド（19-53）の特性は、表1-1と表1-2に示す。

【0046】

実施例2

実施例1と同様に操作した。

5（2、5-ジオキソ-テトラヒドロフルフリール）-3-メチル-3-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸無水物（東京化成株式会社製品）52.85g（0.2モル）、1、3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（分子量248.5）12.43g（0.05モル）、 N,N -ビス（3-アミノプロピル）メチルアミン（東京化成株式会社製品）7.26g（0.05モル）、 δ -バレロラクトン2.0g（0.02モル）、ピリジン3.2g（0.04モル）、 γ -ブチロラクトン15g、トルエン70gを仕込む。

【0047】

窒素雰囲気下で180rpmで1時間室温で攪拌後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。

室温に冷却した後、3、4-ビス（3-アミノプロピル）-2、4、8、10-テトラオキサスピロ〔5、5〕ウンデカン（東京化成株式会社製品）27.44g（0.10モル）、 γ -ブチロラクトン128g、トルエン30gを加えた。

窒素雰囲気下で1時間室温で攪拌後、180℃に昇温し、180rpmで3時間5分間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

【0048】

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソー製品）で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、重量平均分子量（Mw）73920であった。

この脂肪族共重合ポリイミドの特性（19-56）は、表1-1と表1-2に示す。

【0049】

実施例3－実施例7

脂肪族共重合ポリイミドの脂肪族酸ジ無水物及びジアミンの種類を代えて、実施例1と同様に操作した。実施例1の二段目の反応時間は、表1に記載されている。

【0050】

表 1-1 : 種々の脂肪族共重合ポリイミドの合成反応

実施例	合成 番号	合成反応 原料組成	二段目の 反応時間	ポリイミド 濃度／溶剤
実施例 1	19-53	(3.5Cp+0.5SiP) (Spi+Pip)	4'05''	20% ／ Lc
実施例 2	19-56	(2.0Ma+0.5SiM+ 0.5Am)(Spi)	3'05''	20% ／ Lc
実施例 3	19-48	(2.5Ma+0.5SiP) (Spi+Pip)	3'20''	20% ／ Lc
実施例 4	19-26	(2PMD+1Si) (2Ma+SS+2Spi)	4'00''	20% ／ NMP
実施例 5	18-201	(2Cp+1Ch) (Phss)	4'40''	20% ／ NMP
実施例 6	19-12	(2Cp+1Ch) (ss)	3'00''	25% ／ NMP
実施例 7	19-45	(2.5BCD+0.5SiP) (Spi+Dicy)	2'00''	20% ／ NMP

【0051】

表 1-2 : 種々の脂肪族共重合ポリイミドの分子特性と紫外光吸収率

実施例	合成 番号	Si の 含有	基板へ 密着性	ポリイミド分子		波長 248nm 吸収率(%)
				二重結合	ベンゼン環	
実施例 1	19-53	含有	有	0	0	34
実施例 2	19-56	含有	有	4	0	98
実施例 3	19-48	含有	有	5	0	98
実施例 4	19-26	含有	有	4	2	68
実施例 5	18-201	無し	無し	4	2	
実施例 6	19-12	無し	無し	4	0	
実施例 7	19-45	含有	無し	5	0	

【0052】

表 1-1 の説明：

合成反応、原料組成：上段は一段目反応、下段は二段目反応を示す。

(表中の記号の説明) (表中の記号前の数字は原料のモル数を示す。)

Cp : シス-1、2、3、4-シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物

SiP : 1、3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

Spi : 3、4-ビス(3-アミノプロピル)-2、4、8、10-テトラオキ
サスピロ{5、5}ウンデカン

Pip : 1、4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン

Ma : 5(2、5-ジオキソ-テトラヒドロフルフリール)-3-メチル-3-

シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸無水物

SiM: 1、3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

PMD: ピロメリット酸ジ無水物

Si: ジアミノシロキサン(平均アミン価: 421)

SS: 2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド

Am: N, N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン

Ch: 1、3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン

Phss: ビス(4-アミノフェニル)ジスルフィド

ss: 2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド

BCD: ビシクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物

Dicy: 4、4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン

実施例1の二段目反応時間4時間5分(4'05"): 以下、同様に記載する。

ポリイミド濃度/溶剤: ポリイミド濃度は溶剤中の重量%で表示する。

Lc: ブチロラクトン

NMP: N-メチルピロリドン

表1-2の説明:

Siの含有: 脂肪族共重合ポリイミド分子中のSi元素の含有の有無

基板への密着性: 脂肪族共重合ポリイミドをシリコンウェハ基板上にスピンコート塗布し、脂肪族共重合ポリイミドの密着性を評価した。

248nm吸収率: ポリイミド溶液の光吸収率を測定した。二重結合を有しない脂肪族共重合ポリイミドが実験に供しうる。

【0053】

実施例8

(イ) 2、2'-ジアミノジエチルジスルフィドの製法

シスタミン硫酸塩100g、水酸化カリウム44.2g、イソプロピルアルコール440gを1Lのビーカーに入れ、マグネチックスターラーで一昼夜攪拌する。この溶液を濾過し、ロータリーエバポレーターで60℃で濃縮して、2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド48g(収率72%)を得た。

【0 0 5 4】

(ロ) 実施例 1 と同様に操作した。

B C D 1 9. 8 6 g (0. 0 8 モル)、ジアミノシロキサン (アミン価 : 4 2 1) 3 3. 6 8 g (0. 0 4 モル)、 δ -バレロラクトン 1. 6 g (0. 0 1 6 モル)、ピリジン 2. 6 g (0. 0 3 2 モル)、N-メチルピロリドン 2 0 0 g、トルエン 1 0 0 g を仕込む。

窒素雰囲気下で 1 8 0 r p m で 1 時間室温で攪拌後、1 8 0℃に昇温し、1 8 0 r p m で 1 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

【0 0 5 5】

室温に冷却した後、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物 1 6. 8 g (0. 0 8 モル)、2, 2'-ジアミノジエチルジスルフィド 6. 1 g (0. 0 4 モル)、1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン 1 1. 3 8 g (0. 0 8 モル)、N-メチルピロリドン 1 2 8 g、トルエン 2 0 g を γ -ブチロラクトン 1 2 8 g、トルエン 3 0 g を加え、窒素雰囲気下で 1 時間室温で攪拌後、1 8 0℃に昇温し、1 8 0 r p m で 2 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

【0 0 5 6】

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、2 0 重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー (東ソー製品) で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 (M_n) 9 0 0 0、重量平均分子量 (M_w) 1 0 7 0 0、Z 平均分子量 (M_z) 1 3 0 0 0 であった。

【0 0 5 7】

(ハ) 上記 (ロ) と同様であるが、第二段目の反応を 3 時間行った。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、2 0 重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー (東ソー製品) で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 (M_n) 1 2 3 0 0、重量平均分子量 (M_w) 1 7 4 0 0、Z 平均分子量 (M_z) 2 5 0 0 0 であった。

【0058】

(二) 上記(ハ)のポリイミド溶液を110gとり、これにメタノール50gを加えて攪拌する。水50gを3回に分けて加えて攪拌する。生成した沈殿物をデカント法によって分離し、メタノール50g、ついで水100gを加えて60℃に温度を上げ攪拌した後、デカント分離する。これにメタノール50mlを加え、60℃に温度を上げ攪拌した後、放置し、その後デカント分離する。ジオキソラン100gを加えて沈殿を溶解し、0.8ミクロンの多孔フィルターで濾過し、ロータリーエバポレーターで濃縮、乾固する。ついで、1mmHg、110℃で真空乾燥すると粉末が得られる。このものをジメチルホルムアミドで溶解し、高速液体クロマトグラフィー(東ソー製品)で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn)15000、重量平均分子量(Mw)20000、Z平均分子量(Mz)27600であった。熱分解開始温度は、387℃であった。

【0059】

実施例9

(電子線による画像形成法)

実施例8(二)で得られたポリイミド粉末2gに、ジオキソラン18gを加えてミキサーで混合して溶解し、10重量%の脂肪族ポリイミド溶液とした。ついで、0.2ミクロンの細孔フィルターで濾過する。ついで、シリコンウェハ基板表面上に、上記ポリイミド溶液をスピンコート法で塗布する。塗布した後、ホットプレート上で100℃で30分間、120℃で30分間、150℃で30分間加熱処理をした。このポリイミド膜の膜厚は、1.0ミクロンであった。

【0060】

このレジスト塗布膜にネガ型マスク用のテストパターンを置き、ELIONIX-5000電子線照射装置を用いて、加速電圧20KV、ビーム直径を0.3ミクロン、ビームカレント800pA、電子線照射量は、 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ から $1,000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の範囲で照射した。最良の電子線照射量は、 $60\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、ネガ型のパターンを得た。このレジスト膜を0.25%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液で10秒間-1分間現像し、ついで

、イオン交換水で洗浄した。150℃で10分間赤外線乾燥機で乾燥したネガ型パターン像を電子顕微鏡で観察した。膜厚1ミクロンで0.35ミクロンのラインアンドスペースの画像がシャープに確認された。

【0061】

実施例10

(電子線による画像形成法)

実施例9と同様の操作をした。

実施例8(二)で得られたポリイミド粉末に、ジオキソランを加えてミキサーで混合して溶解し、7.5重量%の脂肪族ポリイミド溶液とした。ついで、0.2ミクロンの細孔フィルターで濾過する。ついで、シリコンウェハ基板表面上に、上記ポリイミド溶液をスピンコート法で塗布する。塗布した後、ホットプレート上で100℃で30分間加熱処理をした。このポリイミド膜の膜厚は、200nmであった。

【0062】

このレジスト塗布膜にネガ型マスク用のテストパターンを置き、ELIONIX-5000電子線照射装置を用いて、加速電圧20KV、ビーム直径を0.3ミクロン、ビームカレント300pA、電子線照射量は、2.4 μ C/cm²で照射し、ネガ型のパターンを得た。このレジスト膜を0.25%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの水溶液で現像し、ついで、イオン交換水で洗浄した。150℃で10分間赤外線乾燥機で乾燥したネガ型パターン像を電子顕微鏡で観察した。膜厚200nmで100nmのラインアンドスペースの画像がシャープに確認された。

【0063】

実施例11

(ドライエッチング耐性の検討)

イ) 実施例8(二)で得られたポリイミド粉末に、ジオキソランを加えてミキサーで混合して溶解し、10重量%の脂肪族ポリイミド溶液とした。ついで、0.2ミクロンの細孔フィルターで濾過する。ついで、シリコンウェハ基板表面上に、上記ポリイミド溶液をスピンコート法で塗布する。塗布した後、ホットプレ

ート上で100℃で30分間、120℃で30分間、150℃で30分間加熱処理をした。このポリイミド膜の膜厚は、325nmであった。

【0064】

このレジスト塗布膜にDEM451Tを使用してANELVAから反応性イオンによるエッチング処理を行った。また、電子線非照射のポリイミドレジスト材料に対し、下記のようなエッチングガス耐性試験を行った。エッチングガス：SF₆、ガス流速：60sccm、照射量：80W、時間10分間でエッチング速度を測定した。Siは0.27μm/1分間、AZレジストは34nm/1分間、脂肪族ポリイミドは1.7nm/1分間であり、脂肪族ポリイミドレジストは、高いドライエッチング耐性を示した。

【0065】

ロ) 実施例8(二)で得られたポリイミド粉末に、ジオキソランを加えてミキサーで混合して溶解し、脂肪族ポリイミド溶液とした。ついで、0.2ミクロンの細孔フィルターで濾過する。ついで、シリコンウェハ基板表面上に、上記ポリイミド溶液をスピコート法で塗布する。塗布した後、ホットプレート上で100℃で30分間、120℃で30分間、150℃で30分間加熱処理をした。このポリイミド膜の膜厚は、412nmであった。

【0066】

このレジスト塗布膜にDEM451Tを使用してANELVAから反応性イオンによるエッチング処理を行った。また、電子線非照射のポリイミドレジスト材料に対し、下記のようなエッチングガス耐性試験を行った。エッチングガス：SF₆、ガス流速：60sccm、照射量：300W、時間10分間でエッチング速度を測定した。反応性イオンによるエッチング処理後、電子線照射パターン部分は、硬化しており、この選択率は、Siに対し150倍であった。

【0067】

【発明の効果】

以上の通り、本発明によれば、脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物と脂肪族ジアミンの重縮合した溶剤可溶のポリイミドは、電子線照射によってネガ型のレジスト特性を示す。また、アルカリ現像により基板との密着性の優れた極めて良好な

サブミクロンの画像解像がなされたパターンが得られた。電子線感度は、 $60\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、 $2.4\text{nC}/\text{cm}$ 線量で 100nm のラインアンドスペース画像が確認された。また、本発明の脂肪族ポリイミドは、高いドライエッチング耐性を示す。本発明の脂肪族共重合ポリイミドは、半導体や電子部品等の製造分野に幅広く利用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 電子線照射による脂肪族ポリイミドのパターン形成法を提供する。

【構成】 脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物と脂肪族ジアミンの重縮合した溶剤可溶のポリイミドは、電子線照射によって、非照射部はアルカリ現像により基板との密着性の優れた極めて良好なサブミクロンのネガ型画像によるパターンが得られた。0.1ミクロンのパターン形成が確認され、高いドライエッチング耐性を示す。本発明の電子線照射による脂肪族共重合ポリイミドは、半導体や電子部品等の製造分野に幅広く利用することができる。

【選択図】 選択図なし。

(B)20000330091



特許庁長官 殿

本出願は、特願平11-189469「脂肪族ポリイミド組成物及び画像形成法」（提出日：平成11年5月31日）に基づいて発明され、平成11年（1999）9月3日、神戸市で行われた日本応用物理学会に発表された内容に基づくものである。

発表者と本出願の発明者は同一である。

発表表題「Negative type BE sensitive polyimides synthesized by block co-polymerization」

従って、特許法第29条2及び第30条の適用を申請します。

【特許出願人】

【識別番号】 397025417
【郵便番号】 236-0004
【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦一丁目1番
横浜金沢ハイテクセンタービル5F
【氏名又は名称】 株式会社ピーアイ技術研究所
【代表者】 松本 俊一



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-105593
受付番号	20000330091
書類名	特許願
担当官	大井手 正雄 4103
作成日	平成12年 4月11日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	397025417
【住所又は居所】	横浜市金沢区福浦1-1 横浜金沢ハイテクセン タービル5階
【氏名又は名称】	株式会社ピーアイ技術研究所
【提出された物件の記事】	
【提出物件名】	申告書 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397025417]

1. 変更年月日 1997年 5月12日

[変更理由] 新規登録

住 所 横浜市金沢区福浦1-1 横浜金沢ハイテクセンタービル5階
氏 名 株式会社ピーアイ技術研究所